N° d'ordre : 124 ID

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE

TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Emmanuel MOUETTE
INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES

PREMIÈRE THÈSE

COMPOSÉS ORGANOSTANNIQUES ASYMÉTRIQUES

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 18 avril 1963 devant la Commission d'Examen :

MM. G. OURISSON . . . . . Président
G. BÄHR
A. DELUZARCHE } Membres du jury
J. LEVISALLES

N° d'ordre : 124 ID

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE

TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Emmanuel MOUETTE
INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES

PREMIÈRE THÈSE

COMPOSÉS ORGANOSTANNIQUES ASYMÉTRIQUES

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 18 avril 1963 devant la Commission d'Examen :

MM. G. OURISSON . . . . . Président
G. BÄHR
A. DELUZARCHE } Membres du jury
J. LEVISALLES

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen : Professeur G. MILLOT.

Doyens honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE.

Professeurs honoraires : Ed. BAUER, P. de BEAUCHAMP, R. BONNET, L. BOUNOURE, H. CARTAN, G. CERF, Cl. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, L. HACKSPILL, A. HÉE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, G. RIBAUD, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, Et. WOLFF, J. YVON.

Professeurs :

H. WEISS	T.	Physicochimie des Hydrocarbures
G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole
H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
L. BOISSELET	T.	Chimie analytique du Pétrole
A. MAILLARD	T.T.P.	Chimie
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des fluides
J. BYE	T.	Chimie minérale et Chimie physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle. M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
Ph. PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physique générale
J.L. KOSZUL	T.	Topologie
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mlle. S. GILLET	T.T.P.	Paléontologie
Mlle. A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
R. THOM	T.	Analyse supérieure
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	P.S.C.	Chimie biologique
J. BRENET	T.T.P.	Chimie physique

Professeurs : (suite)

G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Fr. STEPHAN	P.S.C.	Zoologie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.T.P.	Physique
M. BERGER	T.T.P.	Mathématiques
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	P.S.C.	Physique
J. BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des Fluides
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	P.S.C.	Physique
A. ROCHE	P.S.C.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
J. YOCCOZ	T.	Physique théorique
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	P.S.C.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	P.S.C.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique

Maîtres de Conférences :

J. PARROD	Chimie
R. WEY	Chimie
J. WUCHER	Physique
Mme. D. MAGNAC	Physique
Mme. M. BRINI	Chimie
M. DAUNE	Physique
J.P. ADLOFF	Chimie nucléaire
J. GREMILLARD	Mathématiques
G. PERNY	Physique
J. LEVISALLES	Chimie
D. BERNARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
R. BARO	Physique
G. LAPRAZ	Botanique
H. DANAN	Physique
M. ZISMAN	Mathématiques
E. DANIEL	Physique
F. NORGUET	Mathématiques
P. CHEVALLIER	Physique
J. LERAY	Physique
H. DURANTON	Botanique
R. WEISS	Chimie
P. CARTIER	Mathématiques
J.P. SCHWING	Chimie
M. SIESKIND	Physique
G. MONSONEGO	Physique mathématique
P. GABRIEL	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE.

A mes parents

A Cesina

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552711_0026

Ce travail a été fait aux laboratoires des Professeurs G. BAEHR et G. OURISSON pendant les années 1960 - 1963.

C'est au Professeur BAEHR que je dois le sujet du travail exposé dans cette thèse. Lui-même et le Professeur OURISSON en ont suivi le développement avec le plus grand intérêt en me guidant par leurs conseils éclairés et leur soutien sans cesse renouvelé.

Je les prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes remerciements :

- au Docteur F. BAYLE, Attaché Scientifique de l'Ambassade de France en Allemagne, dont le soutien et les conseils m'ont permis de commencer ce travail,

- à Madame E. POUSSE et à Mesdemoiselles G. ASSMANN, H. HERMANN, A.M. HENRY et M. MUNIER, qui se sont chargées d'une partie des analyses et des mesures spectrales, ainsi qu'à Monsieur F. HEMMERT pour la prise des spectres de R.M.N.,

- à tous mes camarades de laboratoire pour l'amitié qu'ils mont témoignés.

Je dois enfin remercier la Direction des Etablissements Kuhlmann. L'aide matérielle dont elle m'a fait bénéficier a rendu possible la poursuite de ce travail.

TABLE DES MATIERES

Page

Note sur la nomenclature des composés organo-stanniques 1

Introduction 3

PARTIE THEORIQUE

I. Généralités 9

II. Voies de synthèse d'un composé organo-stannique asymétrique du type RR'R"R"' Sn 12

III. Choix des substituants R, R' et R". Préparation de RR'R"SnX 23

IV. Préparation de dérivés RR'R"R"' Sn 28

V. Préparation d'un agent de complexation optiquement actif. Essais de dédoublement 33

Conclusion 36

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Indications générales 38

II. Préparation des composés organo-stanniques 40

III. Préparation du réactif de Newman. Complexations avec les organostanniques 51

Bibliographie 57

NOTE SUR LA NOMENCLATURE DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

Il y a une grande confusion dans la nomenclature des composés organométalliques, et la littérature traitant des organostanniques ne fait pas exception sous ce rapport. Ce domaine appellerait une nomenclature appropriée dérivant, à parts sensiblement égales, des nomenclatures organique et minérale.

En l'absence de règles précises, nous nous sommes efforcé d'adapter à nos usages les dénominations du système de nomenclature actuellement utilisé par les "Chemical Abstracts" (1), ainsi que l'ont fait INGHAM, ROSENBERG et GILMAN (2) dans une revue générale des composés organostanniques; nous avons adopté une traduction littérale des termes anglo-saxons. Alors que la dénomination des composés organiques du silicium et du germanium est basée sur la nomenclature organique et utilise les terminologies "silane" et "germane", on emploie maintenant la nomenclature minérale pour les composés organostanniques et organoplombiques, et les terminaisons "stannane" et "plombane" ont été remplacées par "étain" et "plomb". Lorsque deux ou plusieurs groupements doivent être nommés avant la terminaison "étain", on les énonce dans l'ordre alphabétique. Les groupes alcoyles qui ne sont pas désignés autrement sont normaux ou en chaîne droite. Pour certains composés, la nomenclature minérale serait pesante ou impossible; on utilise alors le préfixe "stannyl" pour le groupe R_3Sn-.

L'examen du tableau ci-dessous explicite le système employé.

Formule	Nom actuel (minéral)	Ancien nom (organique)
$(C_2H_5)_4Sn$	Tétraéthylétain	Tétraéthylstannane
$(C_6H_5)_3Sn\ Sn\ (C_6H_5)_3$	Hexaphényldiétain	Hexaphényldistannane
$(CH_3)_2\ SnH_2$	Dihydrure de diméthylétain	Diméthylstannane
$(C_6H_5)_3SnCl$	Chlorure de triphénylétain	Chlorotriphénylstann
$(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)(C_7H_7)_2Sn$	Benzylphényldi-p-tolylétain (groupes dans l'ordre alphabétique)	

INTRODUCTION

La présence d'un carbone asymétrique dans une molécule entraînant l'existence de deux isomères optiques, il était intéressant d'étudier la formation éventuelle de tels inverses optiques quand on remplaçait le carbone par un autre élément du groupe IV A de la classification de Mendéleieff. Le fait que de tels composés asymétriques de ces éléments puissent exister dans des configurations énantiomorphes possédant une activité optique doit en effet découler de la répartition spatiale du type tétraédrique, identique à celle du carbone, que l'on accorde aux liaisons.

Si on passe en revue les différents essais effectués dans ce sens, on constate qu'une première confirmation de cette hypothèse a été fournie par POPE et PEACHEY (3) à partir d'un composé organostannique. Ils réussirent à préparer un composé du type R R' R" R"' Sn à partir de l'iodure de triméthylétain, par la série de réactions suivantes :

$$2\ (CH_3)_3SnI + (C_2H_5)_2Zn \longrightarrow 2\ (CH_3)_3(C_2H_5)Sn + ZnI_2$$

$$(CH_3)_3(C_2H_5)Sn + I_2 \longrightarrow (CH_3)_2(C_2H_5)SnI + CH_3I$$

$$2\ (CH_3)_2(C_2H_5)SnI + (C_3H_7)_2Zn \longrightarrow 2(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7)Sn + ZnI_2$$

$$(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7)Sn + I_2 \longrightarrow (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)SnI + CH_3I$$

L'iodure d'éthylméthylpropylétain ainsi obtenu était ensuite traité par une solution aqueuse chaude de d-campho-β-sulfonate d'argent; par évaporation du liquide filtré, on obtenait un précipité de d-campho-β-sulfonate de d-éthylméthylpropylétain $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Sn\ (C_{10}H_{15}OSO_3)$. Ce sel est difficilement soluble dans l'eau chaude; ses solutions aqueuses diluées ont

un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +95°$, ce qui correspondrait à la valeur $[\alpha]_D = +45°$ environ pour le radical $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)S$

Par évaporation de la solution-mère, de laquelle on a séparé ce sel, on n'obtient toujours que de nouvelles quantités de la forme dextrogyre, jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée, et il n'apparait pas de sel lévogyre. Cela provient de la transformation de la base l en base d par racémisation continue: la solution laisse d'abord déposer le sel dextrogyre moins soluble, et l'excès de sel l sur le sel d qui reste dans la solution se racémise de façon continue au cours de l'évaporation sous l'effet de la température.

En traitant la solution froide fraichement préparée de d-campho-β-sulfonate avec une solution d'iodure de potassium, on obtient du d-iodure d'éthyl méthylpropylétain; on a relevé pour ce corps un $[\alpha]_D$ maximum de +23° dans l'éther; la rotation était cependant très variable, et dans certaines conditions non éclaircies, l'iodure préparé se racémisait complètement.

On observe des résultats identiques avec le d-α-bromo campho-π-sulfonate, et on obtient également le sel dextrogyre, et uniquement ce dernier; les mesures confirment la valeur $[\alpha]_D = +45°$ trouvée pour le radical $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Sn$; on constate que les solutions aqueuses du sel droit se racémisent rapidement par chauffage.

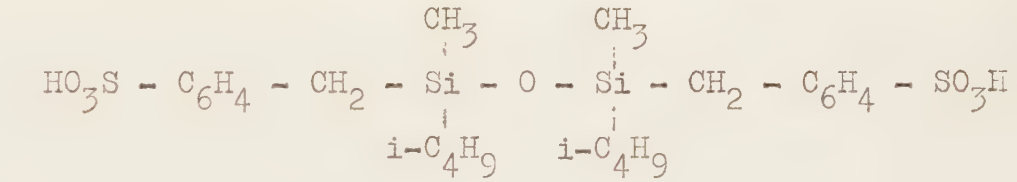
Ces travaux ont été repris par NAOUMOV et MANOULKINE (4) qui préparèrent également le composé $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)SnI$, mais les essais en vue d'isoler la forme lévogyre par action du l-camphosulfonate d'argent échouèrent.

Entretemps une autre tentative avait été effectuée par F.B. KIPPING (5), qui avait cherché à vérifier si la mobilité des groupes liés à l'atome d'étain persistait dans d'autres

composés organostanniques. Ayant préparé dans ce but les hydroxydes de benzylphényl-p-tolylétain, benzylbutylphénylétain et benzylbutyléthylétain, il constate que ces composés donnaient avec les acides camphosulfonique et bromocamphosulfonique des huiles incristallisables; avec l'acide tartrique , les deux premiers hydroxydes donnaient des sels amorphes, sans activité optique.

Les résultats sont beaucoup plus nets dans le cas du silicium; F.St. KIPPING et ses collaborateurs (6, 7, 8, 9) ont en effet réussi à séparer les deux inverses optiques de deux types de composés organosiliciques, dont l'un avec deux siliciums asymétriques.

Partant d'un éther silicique, l'oxyde de bis (benzyléthyl-i-butyl-silicium), on obtient par sulfonation un acide p-p'-disulfonique de formule :



On peut préparer de façon analogue l'oxyde de bis (éthylpropyl-p-sulfobenzyl-silicium); bien que beaucoup de sels de ces acides aient pu être obtenus avec des bases optiquement actives (l-menthylamine, morphine, strychnine, quinine, cinchonidine), seuls ceux préparés avec les l et d-méthylhydrinedamine ont pu être séparés en inverses optiques.

Un autre dérivé tétrasubstitué, le benzyléthylpropyl-p-sulfobenzylsilane fut également préparé; les deux inverses optiques qui furent séparés par cristallisation des sels de brucine, présentaient de très faibles rotations spécifiques.

Récemment, SOMMER et FRYE (10) ont obtenu les deux

antipodes purs du méthyl-α-naphtylphénylsilane en séparant par cristallisation fractionnée des alcoxysilanes diastéréoisomères $R_3Si^*OR^*$, qui étaient ensuite soumis à une réduction stéréospécifique par $LiAlH_4$. Des réactions de substitution avec rétention et inversion de configuration ont été effectuées sur ce composé, donnant le premier exemple d'un cycle de Walden pour un atome de silicium.

En ce qui concerne le germanium, les résultats sont comparables à ceux obtenus avec l'étain. SCHWARZ et LEVINSOHN (11) ont préparé le bromo éthylphénylisopropylgermane; ce composé, traité avec le bromocamphosulfonate d'argent, donne par cristallisation un sel dextrogyre $(C_2H_5)(C_6H_5)(i\text{-}C_3H_7)Ge(C_{10}H_{14}BrOSO_3)$. Comme dans le cas de l'étain, il était impossible d'obtenir la forme l à partir de la solution-mère, qui se racémisait de façon continue pendant la cristallisation.

Dans le cas du plomb, les tentatives ont pratiquement échoué; aucune séparation proprement dite n'a été effectuée, bien que des dérivés tétrasubstitués du plomb aient déjà été préparés de longue date. KRAUSE et ses collaborateurs (12,13) constatèrent d'abord que les dérivés tétrasubstitués du type R R' R" PbX contenant des groupes alcoyles simples (par exemple $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$, $R''=C_3H_7$) ne conduisaient à aucun résultat, leur action sur un acide d-bromocamphosulfonique donnant des composés huileux sur lesquels aucune séparation par cristallisation ne pouvait être tentée. Ils cherchèrent ensuite à augmenter le pouvoir de cristallisation par introduction dans la molécule de groupements phényle et cyclohexyle et préparèrent le bromure de cyclohexylméthylphénylplomb, composé assez instable; les essais tentés avec ce composé ne semblent pas avoir été menés à bonne fin.

AUSTIN (14) s'attaqua également au problème; il obtint le d-bromocamphosulfonate de bromoisoamylpropylplomb cristallisable, de formule

$$H_7C_3 - \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{iC_5H_{10}}{\overset{|}{Pb}}} - O_3SC_{10}H_{14}OBr$$

mais l'halogénure obtenu par décomposition avec $CaCl_2$ était optiquement inactif.

AUSTIN eut alors l'idée de préparer un dérivé tétrasubstitué sans liaisons polaires, afin de réduire la tendance à la racémisation. Il fit réagir le chlorure de phénylpropyl-o-tolylplomb avec un organolithien contenant un carbone asymétrique, le p-lithiumphényl-sec-octyléther :

$$C_6H_5 - \underset{\underset{C_6H_4CH_3}{|}}{\overset{C_3H_7}{\overset{|}{Pb}}} - Cl + LiC_6H_4OCH(CH_3)(C_6H_{13}) \longrightarrow C_6H_5 - \underset{\underset{C_6H_4CH_3}{|}}{\overset{C_3H_7}{\overset{|}{Pb}}} - CH(CH_3)(C_6H_{13}$$

Le produit final était une huile optiquement active, mais elle ne put être séparée en deux diastéréoisomères, en outre l'élimination du groupement contenant le carbone asymétrique conduisait à un composé RR'R"PbX inactif.

Il apparaît donc qu'un véritable dédoublement n'a été réussi que dans le cas du silicium; avec les autres éléments, on se heurte à la mobilité accrue des groupes liés à l'atome métallique, qui augmente la tendance à la racémisation, cette dernière atteignant son maximum dans les composés organoplombiques. La stabilité des composés organométalliques du groupe IV A va en effet en décroissant du silicium au plomb, en même temps que le caractère électronégatif de l'élément considéré.

En ce qui concerne l'étain et le germanium, une remarque s'impose: les composés étudiés comportaient une liaison à caractère polaire sur l'étain, et le fait qu'une résolution partielle ait été réussie exclut dans ce cas la présence d'ions R_3Sn^+(2,15)

de tels ions auraient en effet la configuration sp^2 et seraient plans, ce qui entraînerait une racémisation immédiate; on présume que la configuration tétraédrique est conservée par coordination avec une molécule de solvant, une solution aqueuse par exemple donnant des ions $R_3Sn\text{-}OH_2^+$.

Le but du présent travail était la préparation et le dédoublement d'un dérivé organostannique avec étain asymétrique ne comportant que des liaisons Sn-C, donc covalentes. Les composés organostanniques ont été au cours des dernières années l'objet d'un intérêt sans cesse croissant, et on envisage déjà la préparation de polymères analogues au silicones. Il est par contre regrettable que la plupart des travaux publiés dans ce domaine soient purement descriptifs; en particulier, les mécanismes de réactions n'ont pratiquement pas encore été abordés, et l'impression générale que l'on retire de la littérature couvrant ce sujet est celle d'une chimie datant de cinquante années, déjà pourvue d'un abondant matériel, mais encore plus occupée à l'agrandir qu'à l'exploiter.

Cet état de choses justifiait la préparation d'un dérivé asymétrique de l'étain; on connaît en effet l'importance de la contribution apportée par l'étude des dérivés asymétriques dans la chimie du carbone, qu'il s'agisse de mécanismes de réactions ou de détermination de structures; il était normal d'utiliser les mêmes méthodes pour la chimie de l'étain, comme on l'a déjà fait avec succès dans le cas du silicium.

PARTIE THEORIQUE

I. GENERALITES

Compte tenu des résultats énoncés dans l'introduction, nous avons essayé de préparer un dérivé asymétrique de l'étain ne comportant que des liaisons Sn-C sur l'étain. Pour assurer la réactivité du dérivé en vue du dédoublement, deux méthodes ont été prévues :

a) Introduction dans la molécule d'un groupement aminé. Un tel composé pouvait en effet être théoriquement dédoublé à l'aide d'un acide optiquement actif sans faire intervenir une des liaisons afférentes à l'étain, afin de diminuer la tendance à la racémisation.

b) Introduction dans la molécule d'un groupement aromatique polycyclique susceptible de former des complexes π (ou complexes accepteur-donneur) avec un réactif complexant asymétrique tel que celui utilisé par NEWMAN, LUTZ et LEDNICER (17,18) pour le dédoublement des hélicènes.

Nous avons choisi d'autre part des substituants assez nettement différenciés, en vue de faciliter la préparation des composés intermédiaires. Nous verrons en effet plus loin que pour parvenir à un dérivé organostannique comportant des groupes différents, la méthode la plus pratique en laboratoire consiste en l'action alternée d'halogènes et d'organométalliques (réactifs de Grignard ou organolithiens par exemple) sur un composé symétrique du type R_4Sn (ou sur un halogénure R_3SnX). Cette méthode de préparation a été utilisée pour la première fois par POPE et PEACHEY (3) (voir introduction); elle peut être schématisée par la série de réactions ci-dessous :

$$R_4Sn + X_2 \longrightarrow R_3SnX + RX$$

$$R_3SnX + R'MgX \longrightarrow R_3R'Sn + MgX_2$$

$$R_3R'Sn + X_2 \longrightarrow R_2R'SnX + RX$$

$$R_3R'SnX + R''MgX \longrightarrow R_2R'R''Sn + MgX_2$$

$$R_2R'R''Sn + X_2 \longrightarrow RR'R''SnX + RX$$

$$RR'R''SnX + R'''MgX \longrightarrow RR'R''R'''Sn + MgX_2$$

Les groupes R, R', R'' et R''' peuvent être aliphatiques ou aromatiques;on a pu établir pour un certain nombre de groupes un ordre de facilité d'attaque décroissante par les halogènes, et c'est cette règle qui déterminera le choix du composé initial R_4Sn (ou R_3SnX); la réaction avec les halogènes est alors sélective et livre en général d'assez bons rendements; toutefois, avec certains dérivés alcoyles mixtes $R_3R'Sn$, on peut avoir coupure de deux groupes différents; on obtient alors un mélange de composés R_3SnX et $R_2R'SnX$, d'où diminution du rendement et difficultés de séparation; on peut réduire l'importance de ce phénomène en prenant des groupes R et R' suffisamment différenciés. Nous aurons l'occasion de revenir sur cette règle à propos du choix de l'organostannique de départ sur lequel seront effectuées les substitutions.

En ce qui concerne le pouvoir de cristallisation de ces composés, il ne semble pas que l'on puisse à priori énoncer de règles précises. Le camphosulfonate d'éthylméthylpropylétain préparé par POPE et PEACHEY (3) était un composé facilement cristallisable, tandis que les camphosulfonates de triarylétain, diarylalcoylétain et aryldialcoylétain obtenus par KIPPING (5) étaient des huiles incristallisables dans les conditions normales. Ce résultat peut sembler au premier abord paradoxal, l'introductio de groupements aromatiques dans une molécule élevant normalement le point de fusion. En fait, il faut également considérer le caractère salin des composés en question: l'hydroxyde $(C_2H_5)_3Sn^+OH^-$

est basique, tandis que $(C_6H_5)_3SnOH$ est acide (18), ce qui s'explique facilement par la différence d'effet inducteur entre les groupes éthyle et phényle. Ce problème ne revêtait d'ailleurs que peu d'importance dans le cas des composés que nous envisagions de préparer, où aucune liaison polaire ne devait intéresser directement l'étain.

II. VOIES DE SYNTHESE D'UN COMPOSE ORGANOSTANNIQUE ASYMETRIQUE DU TYPE RR'R"R"' Sn.

A. Introduction d'un groupement aminé ou aromatique polycyclique dans une molécule organostannique

Nous avons vu que dans le composé RR'R"R"' Sn dont nous envisagions la préparation, le groupe R"' devait être un groupement aminé, éventuellement substitué sur l' azote, ou un groupe aromatique polycyclique, ceci afin d'étudier la séparation d'antipodes optiques autour de l'atome d'étain comme centre d'asymétrie.

C'est l'introduction de ce groupe qui doit constituer, pour des raisons de stabilité, la dernière étape de la synthèse. Dans le cas du groupement aminé, on peut envisager les deux méthodes suivantes, qui ne sont que des cas particuliers de méthodes générales de préparation des organostanniques.

1) Action d'un organométallique modérément actif sur un halogénure organostannique du type RR'R"SnX.

L'action d'un organométallique sur un halogénure d'étain ou sur un halogénure organostannique est à la base de la préparation de la plupart des dérivés organiques de l'étain, et ce procédé a été utilisé à plusieurs reprises pour l'obtention de composés comportant des groupements aminés. Le plus souvent, on fait appel à un organolithien ou à un réactif de Grignard (ce dernier pouvant lui-même être préparé à partir de l'organolithien correspondant); des organomercuriques ont également été employés. Nous citerons comme exemple la préparation de l'(orthodiméthylaminophényl) triphénylétain et du chlorure de triphénylétain (19) :

$$(C_6H_5)_3SnCl + Li - C_6H_4N(CH_3)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3Sn - C_6H_4N(CH_3)_2$$

2) Action d'un dérivé organostannique alcalin RR'R"SnM (M=Na ou Li) sur un halogénure d'aminoalcoyle ou aminoaryle

Les dérivés organostanniques alcalins ont une structure ionique, par exemple M^+, R_3Sn^-; l'ion R_3Sn^- serait donc l'analogue d'un carbanion, à tendance nucléophile fortement marquée. Ces substances permettent aussi la formation de liaisons Sn-C par déplacement nucléophile sur carbone, et rendent accessibles certaines synthèses qui seraient très difficiles à effectuer à partir des halogénures organostanniques, où l'atome d'étain est polarisé positivement. La préparation et les réactions des dérivés sodés R_3SnNa se font en général dans l'ammoniac liquide, pour les dérivés lithiens, l'éther est le solvant le plus usuel. Nous mentionnerons par exemple la préparation du (3-diéthylaminopropyl) triphénylétain à partir de $(C_6H_5)_3SnLi$ (20) :

$$(C_6H_5)_3SnLi + ClCH_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}N(C_2H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3Sn(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$$

Il est facile de voir que les deux méthodes que nous venons de mentionner sont utilisables sans modification dans le cas où R''' serait un groupement aromatique polycyclique, le groupement aminé n'intervenant pas dans ces réactions.

On pourrait imaginer une autre méthode pour l'introduction de groupement aminé, faisant appel à un hydrure RR'R"SnH. Les dérivés de ce type s'additionnent en effet aux composés oléfiniques ou acétyléniques, et on a pu ainsi réaliser l'introduction de nombreux groupements fonctionnels dans des organostanniques; avec une oléfine par exemple, on aura le schéma de réaction :

$$R_3SnH + R'CH=CHR'' \longrightarrow R_3SnCH(R')CH_2R''$$

Toutefois la méthode ne semble guère s'adapter aux amines oléfiniques, surtout dans le cas où le groupement aminé est conjugué avec la double liaison; ainsi, $(C_6H_5)_3SnH$ réagit avec l'allylamine

pour former de l'ammoniac, du propène et de l'hexaphényldiétain, à la place du (3-aminopropyl)triphénylétain attendu (2,21)

$$2(C_6H_5)_3SnH+CH_2=CH-CH_2-NH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3+CH_2=CH-CH_3+NH_3$$

Il est possible de tourner cette difficulté en passant par le nitrile organostannique correspondant, qu'on réduit ensuite par $LiAlH_4$ (à condition que le groupe cyano soit au minimum en position β par rapport à la liaison Sn-C). On a pu ainsi préparer le (3-aminopropyl)tripropylétain :

$$(C_3H_7)Sn(CH_2)_2CN \xrightarrow{LiAlH_4} (C_3H_7)_3Sn(CH_2)_3NH_2$$

Cette dernière méthode est d'un intérêt surtout théorique, vu le nombre des étapes intermédiaires qu'elle entraîne; d'autre part, des dérivés du type RR'R"SnH ne sont pas aisément accessibles. Nous ne prendrons donc en considération que les deux premières méthodes mentionnées. Elles exigent toutes deux la préparation de l'halogénure RR'R"SnX, qu'on peut ensuite convertir en dérivé alcalin RR'R"SnM par action du métal correspondant. En théorie, les deux procédés sont équivalents, comme le montrent les deux groupes d'équations ci-dessous, s'il n'est pas nécessaire que l'étain soit polarisé négativement (auquel cas l'emploi du dérivé alcalin s'imposerait) :

$$(I)\begin{cases} 2\ Li\ (ou\ Na) + X - R''' \longrightarrow Li-R''' + LiX \\ RR'R''SnX + Li - R''' \longrightarrow RR'R''R'''\,Sn + LiX \end{cases}$$

$$(II)\begin{cases} RR'R''SnX + 2\ Li\ (ou\ Na) \longrightarrow RR'R''SnLi + LiX \\ RR'R''SnLi + X - R''' \longrightarrow RR'R''R'''\,Sn + LiX \end{cases}$$

Pratiquement nous choisirons la première méthode, pour des raisons de rendement, car elle a l'avantage d'éviter l'intermédiaire RR'R"SnM.

B. Préparation d'un composé du type RR'R"SnX

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que nous étions ramené au problème de la préparation d'un dérivé RR'R"SnX.

Si on envisage le cas général des halogénures du type R_3SnX, on constate qu'ils sont accessibles par un grand nombre de méthodes; on ne prendra en considération que celles qui sont applicables au type asymétrique RR'R"SnX.

1) Action d'un halogène sur un dérivé $R_2R'R"Sn$

C'est la méthode qui a été utilisé par POPE et PEACHEY (3), et par F.B. KIPPING (5). Quatre iodures organostanniques asymétriques ont ainsi été préparés par la réaction schématique :

$$R_2\ R'\ R''\ Sn + X_2 \longrightarrow R\ R'\ R''\ SnX + RX$$

Nous allons étudier les conditions nécessaires à l'obtention d'une telle réaction. Prenons d'abord le cas des composés symétriques R_4Sn : ils sont attaqués par les halogènes avec rupture de une ou plusieurs liaisons Sn-C :

$$R_4Sn + X_2 \longrightarrow R_3SnX + RX \qquad (A)$$

$$R_3SnX + X_2 \longrightarrow R_2SnX_2 + RX \qquad (B)$$

$$R_2SnX_2 + 2X_2 \longrightarrow 2\ RX + SnX_4 \qquad (C)$$

(pas d'intermédiaire $RSnX_3$ de cette façon).

On obtient ainsi un mélange dont les proportions dépendent des conditions de réaction et des quantités relatives employées. Avec un composé aliphatique, il est relativement facile de s'arrêter au stade (A) et d'obtenir l'halogénure R_3SnX avec un très bon rendement. Nombre d'études ont été faites pour déterminer la facilité relative de coupure des différents groupes organiques. On s'est d'abord aperçu que les groupes aromatiques étaient plus

sensibles que les groupes aliphatiques à l'action des halogènes, et on a peu à peu dégagé une règle expérimentale. Si on range les groupes dans l'ordre de facilité d'attaque décroissante, on a la suite (2) :

o-tolyle > p-tolyle > phényle > benzyle > vinyle > méthyle > éthyl > propyle > isobutyle > butyle > isoamyle > amyle > hexyle > heptyle > octyle -

COATES (15) donne également la suite : α-thiényle > o-anisyle > α-naphtyle > phényle > cyclohexyle.

En fait, cette règle n'est pas infaillible, et les composés mixtes $R_3R'Sn$ ou $R_2R'_2Sn$ peuvent donner des mélanges d'halogénure provenant des réactions suivantes :

$$R_3R'Sn + X_2 \rightarrow \begin{cases} R_3SnX + R'X \\ R_2R'SnX + RX \end{cases}$$

$$R_2R'_2Sn + X_2 \rightarrow \begin{cases} R_2R'SnX + R'X \\ RR'_2SnX + RX \end{cases}$$

SEYFERTH (22) a en particulier étudié l'action de l'iode sur un certain nombre de dérivés mixtes $R_2R'Sn$, où R était un radical aliphatique simple (CH_3 ou n-C_4H_9 par exemple) et R' un radical cycloalcoyle ou alcoyle secondaire (cyclo-C_5H_9, cyclo-C_6H_{11}, iso-C_3H_7); une étude quantitative des produits de réaction montre alors qu'on a coupure des radicaux R et R' dans des proportions sensiblement équivalentes; on obtient dans ces condition un mélange d'halogénures $R_2R'SnI$ et RR'_2SnI, sans qu'on puisse parler de réaction nettement prépondérante; il est donc difficile de classer les groupes R' dans la série aliphatique précédemment citée. Il suffit pour s'en convaincre de considérer les deux exemples suivants, toujours empruntés à SEYFERTH :

$$(\text{cyclo-}C_6H_{11})_2(CH_3)_2Sn + I_2 \rightarrow \begin{cases} (\text{cyclo-}C_6H_{11})(CH_3)_2SnI & (44,2\ \%) \\ (\text{cyclo-}C_6H_{11})_2(CH_3)SnI & (45,1\ \%) \end{cases}$$

$$(\text{cyclo-}C_6H_{11})_2(C_4H_9)_2Sn + I_2 \rightarrow \begin{cases} (\text{cyclo-}C_6H_{11})(C_4H_9)_2SnI & (54,2\ \%) \\ (\text{cyclo-}C_6H_{11})_2(C_4H_9)SnI & (36,8\ \%) \end{cases}$$

Dans le cas de la préparation que nous envisageons, on peut avoir trois réactions concurrentes :

$$R_2R'R''Sn + X_2 \rightarrow \begin{cases} RR'R''SnX + RX \\ R_2R'SnX + R''X \\ R_2R''SnX + R'X \end{cases}$$

De ces trois réactions, seule la première, conduisant à un composé asymétrique, nous intéresse; le groupe R devra donc être situé avant R' et R" dans la suite énoncée précédemment, et de plus, on évitera d'introduire dans la molécule plusieurs groupements cycloalcoyles, car on risquerait de diminuer considérablement le rendement et de rendre plus difficile la séparation du dérivé $RR'R''SnX$; on se limitera par exemple à un groupe cyclohexyle, dont la présence devrait augmenter le pouvoir de cristallisation (on pourrait également, dans ce but, utiliser des groupes aromatiques, qui sont toujours attaqués avant les groupes aliphatiques par les halogènes, mais ils présenteraient pour les stades antérieurs de la préparation d'autres inconvénients, en particulier une tendance plus prononcée à la formation de dihalogénures R_2SnX_2).

2) Action d'un hydracide halogéné sur un dérivé $R_2R'R''Sn$

Les hydracides halogénés, en solution ou à l'état gazeux, attaquent les composés R_4Sn et donnent principalement le monohalogénure correspondant

$$R_4Sn + HX \dashrightarrow R_3SnX + RH$$

On peut également avoir une attaque plus poussée, telle que :

$$R_3SnX + HX \longrightarrow R_2SnX_2 + RH$$

la facilité de déplacement des différents groupes suit à peu près le même ordre qu'avec les halogènes, avec cette différence que les prédictions basées sur cette suite sont encore moins sûres, surtout dans le cas des composés mixtes tels que $R_2R'_2Sn$, chez lesquels se manifeste de plus une tendance marquée à la formation de dihalogénures. Par exemple, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2Sn$ donne avec HCl directement $(CH_3)(C_2H_5)SnCl_2$, alors que les halogènes donnent d'abord un composé $(CH_3)(C_2H_5)_2SnX$(23,24). Les hydracides halogénés n'offrent donc aucun avantage par rapport aux halogènes, et semblent même particulièrement impropres à la transformation d'un composé mixte $R_2R'R''Sn$ en halogénure $RR'R''SnX$.

On a utilisé pour la préparation d'halogénures organostanniques d'autres réactifs tels que des halogénures de mercure ou d'arsenic, $AlCl_3$, $BiCl_3$, PBr_3, mais ils n'offrent aucun avantage particulier sur les halogènes.

On pourrait théoriquement envisager également l'action d'un équivalent de réactif de Grignard sur un dihalogénure mixte $RR'SnX_2$ suivant l'équation :

$$RR'SnX_2 + R''MgX \longrightarrow RR'R''SnX + MgX_2$$

mais une telle réaction est difficile à contrôler et n'a été réussie que dans des cas très rares; pratiquement, il se produit presque toujours :

$$RR'SnX_2 + 2R''MgX \longrightarrow RR'R''_2Sn + 2\ MgX_2$$

La première méthode mentionnée, utilisant un halogène, semble donc la plus sûre, et c'est celle que nous choisirons.

Signalons ici une difficulté pouvant se présenter lors de

la purification par distillation: on a observé chez certains halogénures organostanniques mixtes une redistribution thermique des groupements organiques :

$$2\ R_2R'SnX \longrightarrow R_3SnX + RR'_2SnX$$

ou $$3\ R_2R'SnX \longrightarrow 2\ R_3SnX + R'_3SnX$$

Pour éviter ce phénomène, on opérera avec des composés organostanniques aliphatiques, beaucoup moins thermolabiles que les aromatiques.

C. Préparation d'un composé du type $R_2R'R''Sn$

Nous sommes maintenant ramené au problème de la préparation d'un composé du type $R_2R'R''Sn$. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'addition graduelle de deux groupes différents à l'aide de réactifs de Grignard, suivant le schéma

$$R_2SnX_2 \xrightarrow{(R'MgX)} R_2R'SnX \xrightarrow{(R''MgX)} R_2R'R''Sn$$

était très difficile à réaliser. Nous ne retiendrons donc que les méthodes déjà examinées à propos du composé $RR'R''R'''Sn$; pour les mêmes raisons, nous choisirons l'action d'un organométallique sur un dérivé $R_2R'SnX$; le réactif de Grignard, d'emploi aisé, semble ici particulièrement indiqué :

$$R_2R'SnX + R''MgX \longrightarrow R_2R'R''Sn + MgX_2$$

ce qui nous conduit à étudier un mode d'obtention d'un dérivé $R_2R'SnX$.

D. Préparation d'un composé du type $R_2R'SnX$

La préparation d'un composé du type $R_2R'SnX$ ne diffère guère de celle d'un dérivé $RR'R''SnX$: halogénation d'un dérivé organostannique par rupture d'une liaison Sn-C. Le groupe R devant

se situer avant les groupes R' et R" dans la suite énoncée ci-dessus afin de permettre l'obtention de RR'R"SnX par élimination d'un groupement R, il s'ensuit que $R_2R'SnX$ sera préparé à partir d'un dérivé $R_3R'Sn$:

$$R_3R'Sn + X_2 \longrightarrow R_2R'SnX + RX$$

E. Préparation d'un composé du type $R_3R'Sn$

1) Action d'un organométallique sur un dérivé R_3SnX

Comme dans le cas de $R_2R'R"Sn$, on peut remplacer l'halogène d'un dérivé R_3SnX par un autre groupe R' à l'aide d'un organométallique tel qu'un réactif de Grignard:

$$R_3SnX + R'MgX \longrightarrow R_3R'Sn + MgX_2$$

2) Action d'un organométallique sur un dérivé $R'SnX_3$

On peut aussi envisager un processus consistant à introduire les groupes R dans la molécule après le groupe R', en partant d'un trihalogénure $R'SnX_3$:

$$R'SnX_3 + 3\ RMgX \longrightarrow R_3R'Sn + 3\ MgX_2$$

Nous ne retiendrons pas ce procédé, car les halogénures du type $R'SnX_3$ sont moins accessibles que ceux du type R_3SnX (nous avons vu qu'on ne peut pas les obtenir par halogénation directe.)

F. Préparation d'un dérivé du type R_3SnX

Un grand nombre de méthodes peuvent être employées pour préparer un dérivé R_3SnX. Nous citerons entre autres :

1) Halogénation d'un dérivé symétrique R_4Sn

Nous avons déjà mentionné cette réaction, qui donne en

général de très bons rendements avec les composés aliphatiques :

$$R_4Sn + X_2 \longrightarrow R_3SnX + RX$$

2) Réaction d'un dérivé R_4Sn avec un tétrahalogénure d'étain

Cette méthode, qui a reçu des applications industrielles pour l'obtention de composés R_2SnX_2, peut se schématiser par la réaction :

$$3\ R_4Sn + SnX_4 \longrightarrow 4\ R_3SnX$$

Cette préparation paraît à première vue séduisante, car elle offre l'avantage de ne "gaspiller" aucun des substituants liés à l'atome d'étain (3 molécules d'étain "organique" donnent 4 molécules de composé R_3SnX). Bien que l'on puisse obtenir de bons rendements par emploi de quantités appropriées de matériaux de départ et d'un domaine de température idoine, il se forme toujours des quantités importantes de dérivés R_2SnX_2 et $RSnX_3$ provenant des réactions parallèles :

$$R_4Sn + SnX_4 \longrightarrow 2\ R_2SnX_2$$

$$R_4Sn + 3\ SnX_4 \longrightarrow 4\ R\ SnX_3$$

$$2\ R_3SnX + SnX_4 \longrightarrow 3\ R_2SnX_2$$

$$R_3SnX + 2\ SnX_4 \longrightarrow 3\ RSnX_3$$

et les pertes à la distillation du mélange obtenu réduisent considérablement l'avantage initial énoncé ci-dessus, quand il ne s'agit pas d'une préparation en continu avec recyclage.

Afin de ne pas compliquer inutilement le processus de séparation, nous choisirons la première méthode, qui donne beaucoup moins de produits secondaires.

G. Préparation d'un dérivé symétrique R_4Sn

Poursuivant notre étude à rebours de la synthèse envisagée, nous arrivons maintenant à la première étape, qui est la préparation d'un dérivé R_4Sn. Deux méthodes ont été employées le plus fréquemment dans ce but : action d'un composé organométallique sur un tétrahalogénure d'étain (en général $SnCl_4$), ou réaction d'un alliage d'étain et de sodium avec un halogénure d'alcoyle. La première méthode est supérieure, surtout appliquée à des synthèses de laboratoire.

Si on utilise un réactif de Grignard, la réaction peut s'écrire :

$$4\ RMgX + SnX_4 \longrightarrow R_4Sn + 4\ MgX_2$$

III. CHOIX DES SUBSTITUANTS R, R' et R". PREPARATION DE R R' R" SnX

Les différents composés dont nous avions envisagé la synthèse ne devaient différer que par la nature d'un seul groupe R"', et pouvaient se préparer à partir d'un même dérivé RR'R"SnX; la facilité de coupure relative du groupe R"' par les halogènes par rapport aux autres groupes R, R' et R" n'avait donc pas à être prise en considération. Par contre, il importait que le groupe R soit plus facilement attaqué que les groupes R' et R", afin de permettre les étapes suivantes :

$$R_4Sn \xrightarrow{X_2} R_3SnX \xrightarrow{R'MgX} R_3R'Sn \xrightarrow{X_2} R_2R'SnX \xrightarrow{R''MgX} R_2R'R''Sn \xrightarrow{X_2} RR'R''SnX$$

Le groupe R devait donc être choisi parmi les groupes aromatiques ou aliphatiques légers. Nous avons écarté les groupes aromatiques, les composés du type Ar_4Sn ayant tendance à former Ar_2SnX_2 au lieu de Ar_3SnX (25), et avons choisi le tétraméthylétain comme produit de départ.

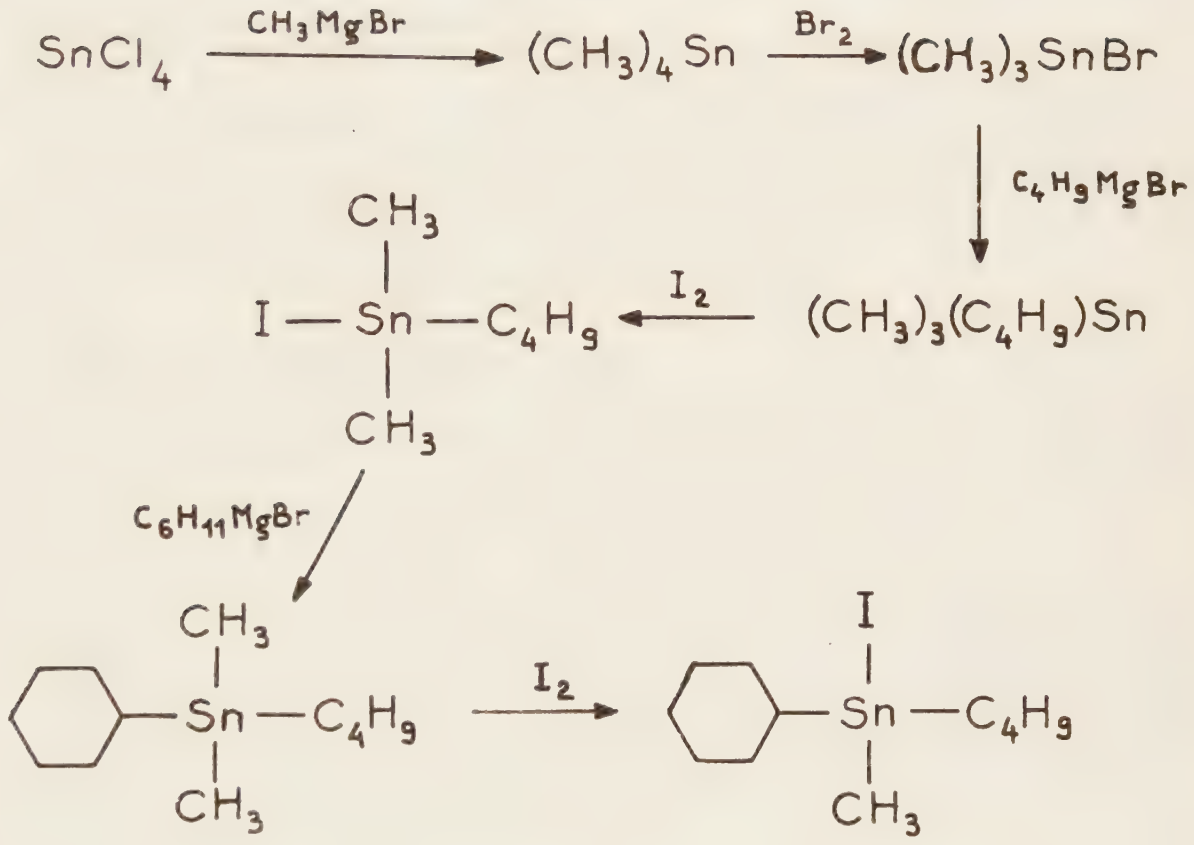
En ce qui concerne R' et R", on décida de prendre les groupes butyle et cyclohexyle, dont nous pensions qu'ils seraient suffisamment différents du groupe méthyle pour empêcher la formation de grandes quantités de produits secondaires lors de l'attaque par les halogènes; les inconvénients du groupe cyclohexyle à ce point de vue devaient être compensés par l'avantage hypothétique d'élever le point de fusion du composé.

Les étapes de la préparation sont figurées sur le schéma I.

Tétraméthylétain

Le tétraméthylétain se prépare au mieux par l'action d'un

SCHEMA I


SnCl4
CH3MgBr
(CH3)4Sn
Br2
(CH3)3SnBr
C4H9MgBr
(CH3)3(C4H9)Sn
I2
I — Sn — C4H9
CH3
CH3
C6H11MgBr
Sn — C4H9
I2
I
Sn — C4H9

réactif de Grignard (CH_3MgBr ou CH_3MgI) sur $SnCl_4$ (26,27); on effectue en général la réaction dans de l'éther, et on a intérêt à préparer d'abord le complexe éther-$SnCl_4$ pour éviter un trop grand dégagement de chaleur lors de la réaction. Il faut un excès d'organomagnésien d'environ 25 % pour obtenir un bon rendement. Nous avons utilisé pour le réactif de Grignard CH_3Br, qui présente sur CH_3I l'inconvénient d'être gazeux, mais donne moins de produits secondaires.

Ce composé a été identifié par son point d'ébullition, son indice de réfraction, son spectre I.R. et une analyse (C,H,Sn De plus le spectre de RMN montre un pic unique(*) à 4,1 Hz du TMS de référence, dû aux groupes méthyles.

Bromure de triméthylétain

Ce composé se prépare par action du brome sur $(CH_3)_4Sn$ (28)

$$(CH_3)_4Sn + Br_2 \longrightarrow (CH_3)_3SnBr + CH_3Br$$

Dans la référence indiquée, les auteurs opéraient sans solvant, à une température d'environ 10°, et obtenaient à côté du produit principal un peu de dibromure $(CH_3)_2SnBr_2$. Nous avons fait la réaction dans différentes conditions et avons obtenu le meilleur rendement (96 %) en opérant à 0° avec de l'éther de pétrole comme solvant.

Ce produit a été caractérisé par son point de fusion, son point d'ébullition, une analyse (Sn) et sa faculté de former des complexes avec NH_3

(*) En réalité, les pics des groupes méthyles fixés sur l'étain sont toujours encadrés par deux groupes symétriques de deux pics secondaires, attribuables à un dédoublement du pic principal par les isotopes de l'étain de spin 1/2 (^{119}Sn et ^{117}Sn). On retrouve cette particularité sur tous les organostanniques que nous avons préparés, la courbe d'intégration du spectre confirmant en gros les pourcentages de ces isotopes dans l'étain naturel. En prenant $(CH_3)_4Sn$ comme exemple, on trouve un couplage de 53 Hz pour ^{119}Sn et 50,7 Hz pour ^{117}Sn.

Iodure de triméthylétain

L'iodure a été obtenu de façon analogue en faisant agir de l'iode sur $(CH_3)_4Sn$ en solution dans de l'éther; il faut chauffer à reflux pendant plusieurs heures pour obtenir une réaction complète.

Ce produit a été caractérisé par son spectre de R.M.N., qui présente un pic unique à 52 Hz, dû aux groupes méthyles; d'autre part, nous avons préparé avec la bis-(amino-3-propyl) amine un complexe polymère correspondant à 2 moles de $NH(CH_2-CH_2-CH_2-NH_2)_2$ pour 3 moles de $(CH_3)_3SnI$.

Butyltriméthylétain

Cet organostannique a déjà été mentionné à plusieurs reprises dans la littérature; on le prépare par action d'un réactif de Grignard C_4H_9MgX sur un halogénure $(CH_3)_3SnX$ (29, 30, 31). Nous l'avons obtenu à partir de $(CH_3)_3SnBr$ et du réactif de Grignard de C_4H_9Br avec un rendement d'environ 85 %.

Ce composé a été identifié par une analyse (C,H,Sn) et par son indice de réfraction.

Bromure de butyldiméthylétain

Nous avons essayé de préparer le dérivé $(CH_3)_2(C_4H_9)SnBr$, qui n'était pas encore décrit, par action du brome sur $(CH_3)_3(C_4H_9)Sn$ en solution dans de l'éther de pétrole. Cet essai ne s'est pas révélé être très concluant, car on obtenait dans les conditions de l'expérience un mélange à partir duquel seule une petite fraction à température d'ébullition constante pouvait être isolée lors de la distillation. Nous avons alors préparé l'iodure, déjà connu, et accessible avec un meilleur rendement.

Iodure de butyldiméthylétain

Ce dérivé était déjà connu et avait été obtenu par action de l'iode sur $(CH_3)_3(C_4H_9)Sn$ (29, 30, 31) ou sur $(CH_3)_2(C_4H_9)_2Sn$ (22). Seule la première méthode donne un bon rendement, le produit principal de la deuxième étant $(CH_3)(C_4H_9)_2SnI$. On opère comme pour l'iodure de triméthylétain, en chauffant les réactifs à reflux dans un mélange éther-éther de pétrole :

$$(CH_3)_3(C_4H_9)Sn + I_2 \longrightarrow (CH_3)_2(C_4H_9)SnI + CH_3I$$

Ce produit a été identifié par son point d'ébullition.

Butylcyclohexyldiméthylétain

Le butylcyclohexyldiméthylétain $(CH_3)_2(C_4H_9)(C_6H_{11})Sn$ a été préparé par la méthode générale déjà mentionnée pour des composés analogues: on fait réagir l'iodure $(CH_3)_2(C_4H_9)SnI$ avec le bromure de cyclohexylmagnésium :

$$(CH_3)_2(C_4H_9)SnI + C_6H_{11}MgBr \longrightarrow (CH_3)_2(C_4H_9)(C_6H_{11})Sn$$

Ce composé a été identifié par analyse (C,H) et par son spectre de R.M.N., qui présente les bandes suivantes :

- Un pic à environ - 3 Hz (groupes CH_3)
- Un triplet à 53 Hz (groupe C_4H_9)
- Un massif compris entre 65 et 125 Hz (groupe cyclohexyle)

Iodure de butylcyclohexylméthylétain

Ce dérivé a été obtenu par action de l'iode sur $(CH_3)_2(C_4H_9)(C_6H_{11})Sn$ dans de l'éther chauffé à reflux. La réaction donne en fait un mélange d'halogénures, contenant probablement une forte proportion de $(CH_3)_2(C_4H_9)SnI$, à partir duquel on peut séparer $(CH_3)(C_4H_9)(C_6H_{11})SnI$ en effectuant plu-

sieurs distillations fractionnées successives; le rendement est assez médiocre et se maintient au-dessous de 40 %.

Le produit a été identifié par analyse (C,H,I) et par son spectre de R.M.N., qui se différencie de celui du composé précédent par un fort déplacement du pic de CH_3 (42,5 Hz au lieu de -3 Hz).

IV. PREPARATION DE DERIVES R R' R" R"' Sn

Après avoir obtenu l'iodure asymétrique $(CH_3)(C_4H_9)(C_6H_{11})SnI$, nous avons essayé de substituer dans ce composé l'iode par un groupement aminé, en vue de préparer un composé organostannique tétracovalent à étain asymétrique susceptible d'être dédoublé par un acide optiquement actif. Deux essais ont été effectués avec des substituants aminés, l'un aromatique (p-aminophényle), l'autre aliphatique (N-diméthylamino-3 propyle). Pour faire ces substitutions, nous avons choisi des organolithiens, plus réactifs et plus accessibles que les organomagnésiens correspondants.

Para-N,N-trilithioaniline

La para-N,N-trilithioaniline s'obtient à partir de butyllithium et de p-bromoaniline suivant la réaction (32,33,34,35,36):

$$3\ C_4H_9Li + Br\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 \longrightarrow Li\text{-}C_6H_4\text{-}NLi_2 + C_4H_9Br + 2\ C_4H_{10}$$

C'est un solide extrêmement instable, s'enflammant au contact de l'air; sa préparation est décrite en détail dans la partie préparative.

Butylcyclohexylméthyl-p-aminophényl étain

Nous pensions obtenir ce dérivé par action de la trilithioaniline sur $(CH_3)(C_4H_9)(C_6H_{11})SnI$, suivie d'hydrolyse, suivant un procédé utilisé pour la préparation du triphényl-p-aminophényl-plomb à partir de $(C_6H_5)_3PbCl$ (36). Il nous a été en fait impossible d'isoler ce produit, soit à l'état d'amine libre, soit à l'état de sel. En faisant barboter HCl gazeux dans la solution éthérée obtenue, on obtenait un précipité de chlorhydrate d'aniline, tandis que la solution prenait l'odeur caractéristique des

halogénures de trialcoylétain. Après filtration et évaporation du solvant, nous avons obtenu par distillation le chlorure de butylcyclohexylméthylétain, ce qui serait une preuve de l'existence dans la solution du composé $(CH_3)(C_4H_9)(C_6H_{11})(C_6H_4NH_2)Sn$, HCl ne pouvant déplacer l'iode à partir de l'iodure, dont l'odeur caractéristique avait de plus disparu après la réaction avec la trilithioaniline. La réaction avec HCl peut s'expliquer de la façon suivante :

$$(CH_3)(C_4H_9)(C_6H_{11})(C_6H_4NH_2)Sn + 2HCl \longrightarrow C_6H_5NH_3^+,Cl^- + (CH_3)(C_4H_9)(C_6H_{11})SnCl$$

Avec les acides oxalique et tartrique, la solution brute donnait des sels amorphes, qui ne contenaient pas d'azote, et ne furent par conséquent pas étudiés plus en détail. Un essai de complexation avec BF_3 ne donna également aucun résultat, de même qu'une chromatographie sur alumine.

On peut noter à ce sujet qu'un essai de synthèse du triphényl-p-aminophénylétain par GILMAN et ARNTZEN (37) a également échoué.

N,N-Diéthylamino-3 propyllithium

Ce réactif a été préparé par action de la chloro-3-propyldiéthylamine sur du lithium :

$$ClCH_2-(CH_2)_2N(C_2H_5)_2 + 2\ Li \longrightarrow LiCH_2-(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$$

Cette réaction donne les meilleurs rendements en organolithien quand on l'effectue dans le tétrahydrofuranne.

Butylcyclohexylméthyl(N,N-diéthylamino-3 propyl)étain

Nous avons essayé de préparer ce dérivé à partir de l'organolithien précédent et de l'iodure $(CH_3)(C_4H_9)(C_6H_{11})SnI$. Il n'a pas été possible d'isoler de produit défini, à part une certaine quantité d'iodure n'ayant pas réagi. En traitant la substance par CH_3I en vue de préparer un iodométhylate, on a obtenu une substance amorphe contenant une quantité d'iode trop élevée par rapport au produit attendu, et qui n'a pas été étudié plus en détail. Une chromatographie n'a également donné aucun résultat.

On peut remarquer que les halogénures d'alcoylétain forment facilement des complexes avec des bases telles que NH_3, la pyridine, l'aniline; il est possible que ce phénomène ait contrarié les réactions projetées, bien que la synthèse de dérivés organostanniques contenant des groupes aminés ait été réussie par des procédés analogues (19).

A la suite de ces échecs, nous avons entrepris la synthèse de dérivés où l'un des substituants serait un groupe aromatique polycyclique, susceptible de donner un complexe du type accepteur-donneur avec un réactif analogue à l'acide picrique. Le dédoublement envisagé devait se faire à l'aide d'un dérivé optiquement actif de la tétranitrofluorénone (16,17), dont la préparation et l'emploi sont expliqués dans le paragraphe V.

Triméthyl-α-naphtylétain

Ce composé a été préparé dans le but d'étudier, d'une part l'introduction d'un groupe naphtyle dans une molécule organostannique, d'autre part les conditions de complexation d'un tel composé avec la tétranitrofluorénone et ses dérivés.

Un premier essai fut effectué avec CH_3SnI et l'α-naphtyllithium, préparé par réaction d'échange métal-halogène entre le butyllithium et l'α-bromonaphtalène, suivant la méthode utilisée par BÄHR pour le tétra-α-naphtylétain (38). Nous avons obtenu

de cette façon un rendement très faible en $(CH_3)_3(C_{10}H_7)Sn$, qu'il n'a même pas été possible d'isoler à l'état pur.

Par contre, $(CH_3)_3(C_{10}H_7)Sn$ a été obtenu avec un bon rendement en utilisant un réactif de Grignard; entre temps, ce dérivé était également préparé par BUCHMAN, GROSJEAN et NASIELSKI (39); les deux produits ont été comparés et reconnus identiques (Spectres IR).

Le produit a également été identifié par analyse (C,H); le spectre de RMN a l'aspect suivant :

- Un pic à 25,4 Hz (groupes CH_3)
- Un massif entre 448 et 475 Hz (groupe naphtyle).

L'intégration montre un rapport de 7 à 9 entre les protons aromatiques et aliphatiques.

Les essais de complexation de ce composé avec la tétranitrofluorénone ayant été positifs, nous avons entrepris la préparation du dérivé tétrasubstitué suivant .

Butylcyclohexylméthyl-α-naphtylétain

Par la même méthode, nous avons préparé $(CH_3)(C_4H_9)(C_6H_{11})(C_{10}H_7)Sn$ à partir de $(CH_3)(C_4H_9)(C_6H_{11})SnI$ et du bromure d' α-naphtylmagnésium. Le produit a été identifié par analyse et par son spectre de RMN, qui présente les bandes suivantes :

- Un pic à 21 Hz (groupe CH_3)
- Un triplet à 51 Hz (méthyle du groupe C_4H_9)
- Un massif entre 65 et 130 Hz
- Un massif entre 427 et 475 Hz (groupe naphtyle).

Les essais de complexation de ce composé avec les dérivés de la tétranitrofluorénone révélèrent des difficultés expérimentales

dans la cristallisation des complexes; bien qu'une résolution partielle semble avoir été réussie dans ces conditions, nous avons ensuite étudié la complexation avec des dérivés phénanthréniques, dans le but d'obtenir des résultats plus nets.

Triméthyl-(phénanthryl-9)étain

Ce produit nous a été obligeamment fourni par le Prof. MARTIN de l'Université de Bruxelles. Son pouvoir de complexation semblait supérieur à celui des deux naphtaléniques précédents et le complexe obtenu avait l'avantage de ne pas former de gel avec les solvants.

Butylcyclohexylméthyl(phénanthryl-9)étain

Ce dérivé a été obtenu à partir de $(CH_3)(C_4H_9)(C_6H_{11})SnI$ et du bromure de 9-phénanthrylmagnésium.

Il a été identifié par analyse et par son spectre de RMN, qui comporte :

V. PREPARATION D'UN AGENT DE COMPLEXATION OPTIQUEMENT ACTIF. ESSAIS DE DEDOUBLEMENT

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques forment avec l'acide picrique et le trinitrobenzène des complexes provenant de l'interaction de centres accepteurs d'électrons du dérivé nitré et de centres donneurs de l'hydrocarbure. La stabilité de ces complexes est relativement grande lorsque l'on assemble des molécules planes. ORCHIN (40,41) a montré que la trinitro-2,4,7 fluorénone donne avec un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques des complexes stables. NEWMAN (16,17) a ensuite préparé la tétranitro-2,4,5,7 fluorénone, dont le pouvoir de complexation était encore plus élevé. La synthèse d'un dérivé optiquement actif de la tétranitrofluorénone lui permet d'effectuer la résolution par complexation asymétrique de composés tels que l'hexahélicène et l' α-naphtyl-sec-butyléther. Ce sont ces résultats qui nous ont amené à utiliser le même dérivé pour la résolution d'organostanniques asymétriques R R' R'' R''' Sn possédant un groupement aromatique polycyclique.

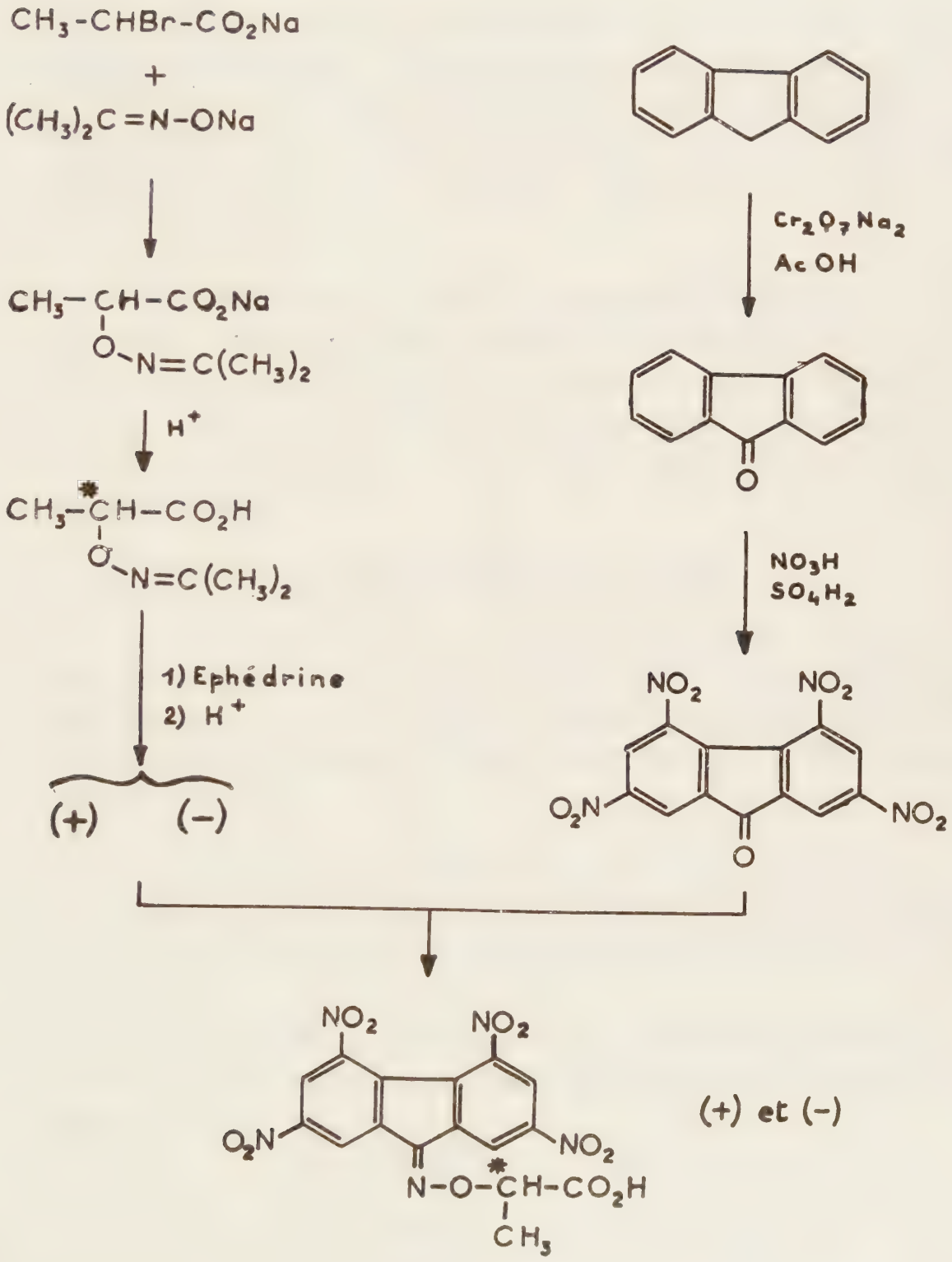
Les étapes de la préparation des acides α-(tétranitro-2,4,5,7-fluorénylidène-9 aminooxy)propioniques (+) et (-) sont figurées sur le schéma II. Nous avons suivi la méthode de Newman, dont les détails sont exposés dans la partie expérimentale.

Essais de dédoublement

1) Butylcyclohexylméthyl- α -naphtylétain

Les essais de complexation de ce dérivé avec le réactif de NEWMAN se sont heurtés à un certain nombre de difficultés, la principale étant de trouver un solvant adéquat pour la cristallisation du complexe. Les résultats obtenus avec

SCHEMA II


CH3-CHBr-CO2Na
+
(CH3)2C=N-ONa
CH3-CH-CO2Na
O-N=C(CH3)2
H+
CH3-C*H-CO2H
O-N=C(CH3)2
1) Ephédrine
2) H+
(+)
(-)
Cr2O7Na2
AcOH
NO3H
SO4H2
NO2
NO2
O2N
NO2
O
NO2
NO2
O2N
NO2
N-O-C*H-CO2H
CH3
(+) et (-)

$(CH_3)_3(C_{10}H_7)Sn$ dans le nitrométhane à -20° n'ont pas pu être transposés au dérivé tétrasubstitué, qui se séparait du solvant avant l'apparition du complexe. Ce dernier a quand même pu être obtenu sous forme amorphe; bien qu'il ne semble pas très stable, des essais en vue de le décomposer sur colonne d'alumine n'ont pas été concluants.

En opérant avec 2 moles d'organostannique pour une mole de réactif (-), on pouvait récupérer une fraction de $(CH_3)(C_4H_9)(C_6H_{11})(C_{10}H_7)Sn$ non complexé. Dans un cas, cette fraction montrait une légère rotation négative, correspondant à un $[\alpha]_D$ d'environ -0,4° (la rotation dans l'UV à 313 mμ était trois fois plus forte).

2) Butylméthylcyclohexyl(phénanthryl-9)étain

Cet organostannique a permis de préparer des complexes avec les réactifs de Newman dans des conditions beaucoup plus favorables que le précédent; il suffit de mélanger des solutions alcooliques concentrées des deux produits pour avoir précipitation du complexe.

Un premier essai, effectué dans les proportions de 2 moles d'organostannique, pour une mole de réactif de Newman l, a donné une fraction non complexée présentant un $[\alpha]_D$ de -0,6°.

Un autre essai, effectué avec le réactif de Newman d suivant la même méthode, a donné une fraction présentant les rotations suivantes :

578 mμ	:	$[\alpha]$ = + 0,7°
546 mμ	:	+ 0,7°
436 mμ	:	+ 0,8°
364 mμ	:	+ 1,1°

Cette fraction a été ensuite de nouveau traitée avec le réactif d, afin d'augmenter éventuellement le rendement optique du dédoublement. La nouvelle fraction non complexée a montré des rotations égales à celles de la première, aux erreurs de mesure près:

589 mu	:	α = + 0,4°
578 mu	:	+ 0,4°
546 mu	:	+ 0,4°
436 mu	:	+ 0,6°
364 mu	:	+ 0,9°
313 mu	:	+ 1°

CONCLUSION

Les rotations mesurées montrent qu'un dédoublement a pu être réalisé dans deux cas. Les faibles valeurs obtenues donnent à penser que ce dédoublement a été effectué de façon partielle, bien qu'il n'ait pas été possible d'augmenter le rendement optique en répétant le processus de séparation. D'autre part on peut remarquer que certains silanes asymétriques montrent également des rotations spécifiques très faibles (voir introduction).

Nous ne disposions pas de quantités suffisantes de produits pour faire des mesures plus précises et plus nombreuses, qui auraient permis d'élucider ces points. Il n'est par ailleurs pas impossible que les organostanniques étudiés aient subi une certaine racémisation lors des opérations de purification, par exemple lors du passage sur alumine ou de l'évaporation du solvant.

Le réactif de Newman n'est peut-être pas l'agent idéal pour ce genre de dédoublement, vu l'éloignement relatif du centre asymétrique par rapport au groupe tétranitrofluorène. Il serait intéressant de reprendre ces résultats avec un réactif tel que le trinitro-2,4,7 fluorénol, qu'on pourrait lui-même dédoubler à l'aide d'un hydrocarbure aromatique optiquement actif.

En résumé, on peut dire que le but premier de ce travail a été atteint, en démontrant la possibilité de dédoubler au moins partiellement des organostanniques à étain asymétrique tétracovalent. Par contre, les composés synthétisés semblent peu adaptés à des études sur les mécanismes de réactions, où les mesures de

rotations jouent un rôle essentiel; les rotations spécifiques obtenues sont trop faibles, ou bien les dédoublements sont trop partiels, pour permettre d'en tirer des conclusions précises dans ce domaine.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. INDICATIONS GENERALES

Sauf indications contraires, les points de fusion ont été pris sur bloc Kofler; ceux qui sont désignés par F_{cap} ont été déterminés en tube de verre capillaire.

Les spectres infrarouges ont été pris dans le chloroforme sur spectrophotomètre BECKMAN IR 5A, dans certains cas (spectres dans KBr) on a aussi utilisé un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 21 à prisme de NaCl.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil VARIAN A 60 en prenant le tétraméthylsilane comme référence interne.

Les rotations ont été mesurées :

- sur polarimètre électronique PERKIN-ELMER en ce qui concerne les composés organostanniques
- sur polarimètre RUDOLPH ou sur polarimètre LAURENT pour les autres dérivés.

La méthode usuelle d'isolement des dérivés organostanniques non halogénés est décrite en détail dans la préparation du tétraméthylétain; elle comporte en général un lavage à l'eau, puis avec une solution de KF; on dessèche sur Cl_2Ca ou SO_4Na_2.

Les microanalyses ont été effectuées :

- A l'Institut de Chimie de Fribourg-en-Brisgau en ce qui concerne les halogènes.

- Au laboratoire de microanalyse de l'Institut des Macromolécules de Fribourg, ou au laboratoire de microanalyse du C.N.R.S. à la Faculté des Sciences de Lyon en ce qui concerne C, H et N (les composés organostanniques sont mélangés à cet effet avec V_2O_5, sinon on aurait une combustion incomplète du carbone).

Analyses d'étain

Nous avons effectué personnellement des analyses d'étain sur quelques composés; la méthode utilisée est celle de GILMAN et KING (45,46): le composé (environ 0,5 g) est placé dans une coupelle en porcelaine; on y ajoute une solution à 4 % de brome dans CCl_4, puis goutte à goutte 2 ml d'un mélange de NO_3H fumant et SO_4H_2 concentré (1 à 6). De la même manière on ajoute successivement 3 ml de mélange sulfonitrique (1 à 1), puis 6 à 7 ml de NO_3H fumant. On recouvre la coupelle avec un verre de montre et on chauffe au bain-marie bouillant avec précaution pendant une demi-heure environ, ensuite plus fort pour chasser CCl_4 et les gaz nitreux, jusqu'à ce que la solution soit claire. L'acide sulfurique est finalement chassé sur flamme découverte, en opérant lentement pour éviter les projections. Le reliquat, d'abord brun, est calciné sur bec Mecker; on pèse finalement le résidu de SnO_2. La méthode n'est pas très précise et nécessite de grandes quantités de produit.

II. PREPARATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

Tétraméthylétain

Le tétraméthylétain a été préparé d'après les indications de BRAUER (26), qui a perfectionné la méthode de KRAUSE (27).

On prépare d'abord un réactif de Grignard avec 82 g (3,37 moles) de magnésium en copeaux, 400 g de bromure de méthyle (4,22 moles) et environ 1700 ml d'éther anhydre; CH_3Br est introduit dans la solution à l'aide d'un tube d'adduction débouchant au fond du ballon; on le dessèche auparavant par barbotage dans SO_4H_2 et passage dans une tour à $CaCl_2$. On règle le débit du gaz pendant la réaction de façon à avoir un reflux modéré. Lorsque tout le magnésium est dissous (on ajoute au besoin un peu de CH_3I), on chauffe à reflux pendant une demi-heure pour terminer la réaction.

On prépare dans un autre ballon (4 l) un complexe éther-$SnCl_4$ de la façon suivante: on verse d'abord 700 ml d'éther anhydre, le ballon étant placé dans un bain de glace, puis on ajoute lentement 150 g de $SnCl_4$ (0,575 mole) en agitant rapidement; le complexe se sépare sous forme d'un précipité blanc cristallin. On ajoute ensuite le réactif de Grignard précédemment préparé en une heure environ, sans refroidir le ballon, avec agitation rapide pour maintenir le complexe en suspension. On chauffe ensuite à reflux pendant une demi-heure, puis on hydrolyse l'excédent de réactif de Grignard d'abord avec de l'eau, puis avec HCl dilué pour dissoudre la magnésie.

La phase éthérée est décantée, lavée successivement avec de l'eau, une solution de KF (ceci afin d'éliminer éventuellement les halogénures organostanniques, qui précipitent alors sous forme de fluorures insolubles) et une solution saturée de ClNa. La solution filtrée est ensuite desséchée sur Cl_2Ca pendant une nuit.

Pour séparer le produit de l'éther, on fractionne à l'aide d'une colonne à fin remplissage (anneaux de verre); la fraction passant au-dessus de 76°C est à nouveau distillée. On obtient finalement 95 g de $(CH_3)_4Sn$ (92 %).

Eb = 76,3°C/740 mm (Littérature: de 76 à 78°C suivant les auteurs)

n_D = 1,4421 (Littérature: de 1,4393 à 1,4415)

$C_4H_{12}Sn$ (178,84) Calc. % C : 26,86 H : 6,76

Tr. C : 26,58 H : 6,58

Spectre I.R.: On ne trouve pas ici la bande à 1070 cm^{-1} qui existe dans presque tous les organostanniques; ce fait a été signalé (2).

Bromure de triméthylétain

On place dans un ballon refroidi à 0°C 75,5 g de tétraméthylétain avec environ 50 ml d'éther de pétrole (30-40). On ajoute ensuite avec agitation une solution de 67,5 g de brome dans 50 ml d'éther de pétrole; l'addition se fait en deux heures environ.

Le solvant est ensuite distillé sous pression normale; le produit est recueilli par distillation sous pression normale ou sous vide. Rendement: 102,8 g (96 %).

Eb = 160-161°C (Littérature (28) : 165°C)

= 49°C/10 mm

F_{cap} = 27-28°C (Littérature: 27°C)

Remarque: Le bromure de triméthylétain en solution dans CCl_4 par exemple donne avec NH_3 un complexe insoluble caractéristique.

Iodure de triméthylétain

On place dans un ballon 17,9 g de tétraméthylétain et 25,9 g d'iode dissous dans environ 50 ml d'éther. Après deux jours de chauffage à reflux, la coloration de l'iode subsiste encore; on distille le solvant sous pression normale; le produit est recueilli par distillation sous vide; fraichement distillé, il est jaune clair, mais se colore très rapidement en brun rouge à la lumière. Rendement: 24,2 g (83 %).

Eb = 58°C/12 mm

Remarque: Nous avons préparé un complexe de cet iodure avec la bis(amino-3 propyl)amine; on obtient un produit qui tend à se polymériser, de composition $[3(CH_3)_3SnI, 2\ NH(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_2]_n$

$C_{21}H_{61}I_3N_6SN_3$ (1135) Calc. % I : 33,6
tr. I : 33,7

Butyltriméthylétain

On prépare d'abord un réactif de Grignard avec 15 g de magnésium et 85 g de bromure de butyle dans environ 300 ml d'éther anhydre. Après avoir chauffé à reflux pendant une demi-heure, on ajoute 108,5 g de bromure de triméthylétain; lorsque l'addition est terminée, on chauffe de nouveau à reflux pendant une demi-heure, puis on hydrolyse l'excédent de Grignard d'abord avec de l'eau, puis avec HCl dilué jusqu'à dissolution de la magnésie. On décante ensuite la phase éthérée, qu'on lave avec de l'eau, puis avec une solution de KF. On sèche ensuite sur Cl_2Ca et on distille le solvant sous pression normale. Le produit est ensuite distillé sous vide. Rendement: 86,3 g (88 %).

Eb = 48°/16 mm
n_D = 1,4563 (Littérature (29) : 1,4560)

$C_7H_{18}Sn$ (220,92) Calc. % C : 38,06 H : 8,21 Sn : 53,73
tr. C : 38,25 H : 8,29 Sn : 53,5

Spectre IR : bande à 1070 cm^{-1}.

Bromure de butyldiméthylétain

On dissout 22,1 g de butyltriméthylétain dans 50 ml d'éther de pétrole (30-40) et on ajoute lentement 16 g de brome dissous dans 20 ml d'éther de pétrole. La température est maintenue aux environs de 10°C; on chauffe légèrement pour terminer la réaction. Le solvant est évaporé sous pression normale; on distille ensuite sous vide; une grande partie du produit ne passe pas à température constante, et on ne recueille qu'une faible fraction de produit pur. Rendement: 7,2 g (25 %).

Eb = 95-96°C/13 mm

$C_6H_{15}BrSn$ (285,80) Calc. % Br : 27,96 Sn : 41,53
tr. Br : 27,8 Sn : 40,8

Iodure de butyldiméthylétain

On fait réagir 48,8 g d'iode avec 42,5 g de butyltriméthylétain en solution dans de l'éther. On chauffe ensuite à reflux pendant 48 heures; la solution garde une coloration brune que 48 heures de chauffage supplémentaire ne peuvent faire disparaître. On évapore le solvant sous pression normale; le résidu liquide est ensuite fractionné. On obtient après deux distillations 54,7 g de produit (86 %).

Eb = 98,5-99°C/10 mm

Butylcyclohexyldiméthylétain

On prépare un réactif de Grignard avec 10 g de magnésium et 67 g de bromure de cyclohexyle; après avoir chauffé à reflux pendant une demi-heure, on ajoute goutte à goutte 88,55 g

d'iodure de butyldiméthylétain, puis on chauffe à nouveau à reflux pendant une demi-heure. Après le traitement habituel (hydrolyse, lavages et séchage), le solvant est distillé; on obtient par distillation 69,3 g de produit (90 %).

Eb = 121-122°C/11 mm; 76°C/0,01 mm

n_D = 1,4956

$C_{12}H_{26}Sn$ (289,04)	Calc. %	C : 49,85	H : 9,07
	tr.	C : 50,00	H : 8,96

Spectre I.R.: bandes à 1070 et 990 cm^{-1} (cyclohexyle)

Iodure de butylcyclohexylméthylétain

On fait réagir 40 g de butylcyclohexyldiméthylétain avec 35 g d'iode en solution dans de l'éther. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 heures, puis on distille le solvant sous pression normale. Après cinq distillations fractionnées sous vide, on isole 18,9 g d'un produit à point d'ébullition constant. Le produit fraîchement distillé est incolore, mais prend rapidement une coloration jaune à la lumière. Il possède l'odeur caractéristique des halogénures de trialcoylétain, mais moins prononcée que celle des homologues plus légers.

Eb = 169-171°C/11 mm; 102°C/0,01 mm

$C_{11}H_{23}SnI$ (400,91)	Calc.%	C : 32,96	H : 5,78	I : 31,65
	tr.	C : 32,84	H : 5,80	I : 31,60

Spectre I.R. : bande à 1070 cm^{-1}

Essai de préparation du butylcyclohexylméthyl-p-aminophénylétain

a) Butyllithium

La méthode utilisée est celle de GILMAN (46); on opère sous azote avec 4 g de lithium découpé en fines lamelles, 500 ml d'éther de pétrole (28-38°C) anhydre et 40 g de bromure de

butyle. Après l'addition du bromure de butyle, on chauffe à reflux pendant deux heures.

b) N,N-p-trilithioaniline

La méthode est dérivée de celle de GILMAN et STUCKWISH (36). La solution de butyllithium précédemment préparée est filtrée sous azote; on y ajoute ensuite 9,8 g de p-bromoaniline dissous dans 100 ml d'éther anhydre, en maintenant une agitation rapide. La réaction est effectuée dans un ballon trois cols muni au fond d'une tubulure débouchant à travers un filtre en verre fritté, par laquelle se fait normalement l'arrivée d'azote. La trilithioaniline se sépare sous forme d'un précipité jaune clair. Lorsque la réaction est terminée, on fait arriver l'azote par la partie supérieure du ballon et on filtre par le bas en maintenant l'agitation, pour éliminer l'excès de butyllithium. La trilithioaniline est ensuite lavée à l'éther de pétrole anydre, de nouveau filtrée, puis remise en suspension dans de l'éther de pétrole, tandis qu'on introduit de nouveau l'azote par le bas du ballon; pendant ces opérations, il faut éviter soigneusement toute rentrée d'air, au contact duquel la trilithioaniline se décompose instantanément (inflammation spontanée)

c) Butylcyclohexylméthyl-p-aminophénylétain

On ajoute à la suspension de trilithioaniline précédemment préparée 15,2 g d'iodure de butylcyclohexylméthylétain dissous dans 100 ml d'éther anhydre. On hydrolyse ensuite l'excédent d'organolithien avec une solution diluée de chlorure d'ammonium, puis on décante la phase éthérée, qui présente une coloration brun-rouge clair; on la sèche sur sulfate de calcium, puis on y fait barboter un courant de HCl gazeux soigneusement desséché. Il apparaît rapidement un abondant précipité blanchâtre, qui après filtration et lavage à l'éther, se révèle être du chlorhydrate d'aniline (confirmé par une analyse de chlore). Le

filtrat donne après évaporation de l'éther et distillation sous vide environ 6 g d'un produit qu'on identifie comme étant le chlorure de butylcyclohexylméthylétain (Eb = 162-165°C/12 mm; Cl % : calc. 11,46; tr. 11,74), à partir duquel on régénère l'iodure par action d'une solution d'iodure de sodium dans l'acétone.

Un autre essai en vue d'isoler l'organostannique par chromatographie sur alumine a donné une fraction liquide rouge dont l'analyse ne coïncidait pas avec le composé présumé :

$C_{17}H_{29}NSn$	Calc. %	C : 55,77	H : 7,98	N : 3,83
	tr.	C : 48,48	H : 6,31	N : 4,04

Un essai de complexation avec BF_3 dans le benzène a donné un solide brun clair dont l'analyse ne coïncidait pas avec cette du complexe présumé :

$C_{17}H_{29}NSn,BF_3$	Calc. %	C : 47,05	H : 6,74	N : 3,23
	tr.	C : 29,23	H : 4,49	N : 4,49

Un essai de préparation d'un oxalate de l'organostannique a donné un solide ne contenant pas d'azote (test de Lasseigne négatif) et auquel l'analyse ne permettait pas d'attribuer de structure raisonnable.

Essai de préparation du butylcyclohexylméthyl(N,N-diéthylamino-propyl-3) étain

a) N,N-diéthylaminopropyl-3 lithium

On place dans un ballon 0,75 g de lithium coupé en lamelles fines et 20 ml. de tétrahydrofuranne anhydre. On ajoute ensuite 6 g de (chloro-3 propyl)diéthylamine (ce produit nous a été obligeamment fourni par M. H. ZOHI de l'Institut de Chimie

de Fribourg)dissous dans 15 ml de tétrahydrofuranne; l'addition se fait en une heure avec agitation et sous courant d'azote; on a un dégagement de chaleur notable qui oblige à refroidir le ballon. On a finalement une solution gris verdâtre.

b) Butylcyclohexylméthyl (N,N-diéthylaminopropyl-3)étain

La solution d'organolithien est filtrée sous azote; on ajoute ensuite lentement une solution de 13,35 g d'iodure de butylcyclohexylméthylétain; l'agitation est maintenue pendant une demi-heure après la fin de l'addition.

On évapore le solvant, ce qui entraîne la séparation de l'iodure de lithium formé pendant la réaction; il reste finalement un liquide huileux brun rougeâtre, insoluble dans l'éther de pétrole ou le benzène. Un lavage à l'éther de pétrole permet de recueillir une petite fraction d'iodure de butylcyclohexylméthylétain n'ayant pas réagi.

Un essai de séparation par chromatographie n'aboutit à aucun composé identifiable; un traitement à l'iodure de méthyle donne un solide auquel l'analyse ne permet pas d'attribuer de structure raisonnable.

Triméthyl-α-naphtylétain

a) Bromure d' α-naphtylmagnésium

On prépare cet organomagnésien en suivant la méthode de GILMAN (47). On opère avec 1,32 g de tournure de magnésium et 10,35 g d' α-bromonaphtalène dans de l'éther anhydre.

b) Triméthyl-α-naphtylétain

On ajoute au réactif de Grignard 5,32 g d'iodure de tri-

méthylétain puis on chauffe à reflux pendant une demi-heure; on détruit ensuite l'excès de magnésien avec de l'acétate d'éthyle anhydre (distillé sur P_2O_5), puis on hydrolyse; la magnésie formée est ensuite dissoute avec HCl dilué.

La phase éthérée est ensuite décantée et traitée comme d'habitude; après séchage sur sulfate de sodium, on évapore le solvant. Le produit est distillé sous vide en chauffant lentement, afin d'éliminer d'abord le naphtalène qu'on élimine par lavage à l'acétone de la partie supérieure de l'appareil. On obtient 4,26 g de produit brut, qu'on purifie par chromatographie sur alumine, ce qui donne 3,87 g d'organostannique (73 %).

Eb = 104-105°C/0,1 mm

$C_{13}H_{16}Sn$ (290,96)	Calc. %	C : 53,66	H : 5,54
	tr.	C : 53,95	H : 5,55

Spectre I.R.: bandes à 1020, 1135, 1225, 1310, 1390 et 1500 cm^{-1}

Butylcyclohexylméthyl-α-naphtylétain

On prépare d'abord une solution de bromure d'α-naphtylmagnésium avec les mêmes quantités de réactifs que celles indiquées précédemment. On ajoute ensuite 5,21 g d'iodure de butylcyclohexylméthylétain dissous dans 20 ml d'éther, puis on chauffe à reflux pendant une heure. La solution est ensuite traitée de la même façon que pour la préparation du triméthyl-α-naphtylétain, mais l'organostannique obtenu est trop peu volatil pour être séparé par distillation. On élimine la majeure partie du naphtalène par sublimation, puis on purifie le produit par deux chromatographies successives sur alumine et sur silice, en éluant à l'éther de pétrole. On obtient 2,24 g de produit pur (43 %), les autres fractions contenant encore du naphtalène.

$C_{21}H_{30}Sn$ (401,16)	Calc. %	C : 62,87	H : 7,54
	tr.	C : 62,78	H : 7,44

Spectre I.R.: bandes à 1025, 1075, 1260, 1335, 1395,1455 et 1500 cm^{-1}.

Butylcyclohexylméthyl(phénanthryl-9)étain

a) Bromo-9 phénanthrène

Ce produit est préparé d'après "Organic Syntheses" (48); on utilise 10 g de phénanthrène et 9 g de brome; le solvant employé est le tétrachlorure de carbone. Après l'addition du brome, on chauffe à reflux pendant deux heures, puis on distille le solvant.

Par distillation, on sépare une fraction jaune clair (Eb = 140-155°C/0,1 mm; F = 55°C), qu'on recristallise à partir de 100 ml d'éthanol; on obtient ainsi 7,7 g d'un solide blanc (F = 65°C)

b) Bromure de phénanthryl-9 magnésium

Le réactif de Grignard est préparé d'après la méthode de Kharasch (49), à partir de 2,77 g de bromophénanthrène, 0,28 g de magnésium, 10 ml d'éther anhydre et 10 ml de benzène anhydre (pour dissoudre le bromophénanthrène).

c) Butylcyclohexylméthyl(phénanthryl-9)étain

On ajoute à l'organomagnésien précédemment préparé 2,39 g d'iodure de butylcyclohexylméthylétain, puis on chauffe à reflux pendant une heure. On traite ensuite la solution avec l'acétate d'éthyle anhydre, de l'eau, puis HCl dilué, et on décante la phase organique. Après le traitement habituel, on évapore le solvant, puis on purifie le produit par chromatographie sur alumine et sur silice. Les fractions exemptes de phénanthrène totalisent 0,75 g (31 %) (le produit est un liquide très visqueux, tandis que le triméthyl(phénanthryl-9)étain est un solide à la température ordinaire).

$C_{25}H_{22}Sn$ (451,22)	Calc. %	C : 66,55	H : 7,15
	tr.	C :	H :

Spectre I.R. : bandes à 895, 995, 1075, 1175, 1250, 1450 et 1490 cm^{-1}.

III. PRÉPARATION DU RÉACTIF DE NEWMAN . COMPLEXATIONS AVEC LES ORGANOSTANNIQUES.

Réactif de Newman

Nous désignons sous ce terme l'acide α -(tétranitro-2,4,5,7 fluorénylidène-9 aminooxy) propionique préparé par Newman sous ses deux formes optiquement actives.

Nous ne décrirons que brièvement sa préparation, la méthode ayant été exposée en détail par Newman (17). Les différentes étapes sont représentées sur le schéma III.

a) Fluorénone

Préparée par oxydation chromique du fluorène dans l'acide acétique (42,43). On utilise 40 g de fluorène, 150 g de bichromate de sodium et 180 ml d'acide acétique. Après purification par chromatographie sur 500 g de silice, on obtient 29,5 g de fluorénone (F = 63-64°C).

b) Tétranitro-2,4,5,7 fluorénone

On part de 7,3 g de fluorénone, qu'on traite à reflux par un mélange sulfonitrique. Après recristallisation dans l'acide acétique, on obtient 10,2 g de tétranitrofluorénone (F = 253-254°C).

c) Acide α-(isopropylidèneaminooxy)propionique racémique

Réaction effectuée avec 230 g d'acide α-bromopropionique, qu'on neutralise avec 150 g de soude à 40 %, et 87 g d'acétonoxime en suspension dans 150 ml de NaOH à 40 %. La réaction se fait en laissant couler le mélange dans un tube chauffé à la

vapeur d'eau. On acidifie la solution avec HCl, puis on extrait à l'éther.

Le produit est séparé par distillation (Eb = 80°C/0,3 mm; Newman indique 64-75°C sous 0,1-0,2 mm), puis recristallisation à partir d'un mélange éther de pétrole-acétone; rendement: 70 g (83 %). F = 59-60°C.

d) Résolution de l'acide précédent

1) On dissout 68,5 g de l'acide racémique et 65 g d'éphédrine hydratée dans 370 ml de benzène chaud, puis on dilue avec 370 ml de cyclohexane et on laisse reposer plusieurs jours. Les cristaux qui se séparent (70 g) sont filtrés, lavés avec un peu de benzène et séchés sous vide.

F = 110-112°C

$[\alpha]_D = - 22,6 \pm 0,2°$ (c = 2,397 ; eau)

2) On recristallise le sel d'éphédrine à partir de 700 ml de benzène-cyclohexane (1:1) chaud. On obtient alors 56 g de sel :

F = 116-118°C (Littérature: F = 116-119°C)

$[\alpha]_D = - 25,6 \pm 0,1°$ (c = 1,007 ; eau) (Littérature: $[\alpha]_D = - 25,5 \pm 0,1°$)

3) Les eaux-mères de la première cristallisation donnent après concentration un sel :

F = 117-120°C

$[\alpha]_D = - 21,3° \pm 0,3°$ (c = 1,607 ; eau)

4) On prend 55,2 g du sel d'éphédrine provenant de la 2ème cristallisation (pour lequel $[\alpha]_D = -25,6°$), qu'on dissout

dans 200 ml d'eau, puis on ajoute 16 ml de HCl concentré. Après extraction continue à l'éther pendant 15 heures, on sèche sur sulfate de sodium.

Par cristallisation, on obtient l'acide (d) :

F = 83-85°C (Littérature: 83,5-85,5)

$[\alpha]_D$ = +31,4 ± 1,2° (c = 6,58; eau) (Littérature: +30,4 ± 0,6)

5) Les eaux-mères de la 3ème cristallisation (desquelles on a séparé le sel ayant un $[\alpha]_D$ = -21,6°) sont acidifiées avec 13 ml de HCl concentré. Après un traitement analogue au précédent, on isole l'acide (l) :

F = 84-85°C

$[\alpha]_D$ = -29 ± 1° (c = 6,96; eau)

e) Réactifs de Newman (d) et (l)

On fait bouillir à reflux avec agitation une suspension de 4,63 g de tétranitrofluorénone, 2,8 g d'acide α-(isopropylidèneaminooxy) propionique et 0,5 g d'acide paratoluènesulfonique dans 35 ml d'acide acétique. Le produit obtenu est recristallisé deux fois à partir d'acide propionique dilué avec de l'eau. Rendement: 5,47 g.

F voisin de 150°C avec ramollissement à 120°C

$[\alpha]_D$ = -87 ± 4° (Littérature: -91 ± 0,2°)

Le réactif de Newman (d) se prépare de la même façon à partir de l'acide (l)

$[\alpha]_D$ = +81°

Nous avons également préparé l'ester méthylique du réactif de Newman (d) : F = 197°C.

COMPLEXATIONS

a) Complexations avec la tétranitrofluorénone

A une solution saturée chaude de 158 mg de tétranitrofluorénone dans environ 60 ml d'éthanol, on ajoute 128 mg de triméthyl-α-naphtylétain. La solution prend aussitôt une teinte orangée; par refroidissement et filtration on obtient environ 220 mg de cristaux rouge orangé qui se décomposent vers 150-155°C sans fondre (changement de couleur).

$C_{26}H_{20}O_9N_4Sn$ (651,16) Calc. % C : 47,96 H : 3,10 N : 8,60

tr. C : 48,22 H : 3,10 N : 8,73

Le butylcyclohexylméthyl-α-naphtylétain donne un complexe d'aspect identique se décomposant vers 150°C.

b) Complexation (triméthyl-α-naphtylétain, réactif de Newman)

Pour préparer les complexes de ce genre, Newman utilisait l'acide acétique comme solvant, ce qui est à exclure dans le cas des organostanniques. Après un grand nombre d'essais, nous avons pu préparer le complexe (triméthyl-α-naphtylétain, réactif de Newman) en refroidissant à -20° une solution des deux produits dans le nitrométhane. C'est un solide orange clair, se ramollissant avec décomposition entre 125 et 135°C.

$C_{29}H_{25}O_{11}N_5Sn$ (738,25) Calc. % C : 47,18 H : 3,41 N : 9,49

tr. C : 46,18 H : 3,47 N : 9,81

c) Complexation (butylcyclohexylméthyl-α-naphtylétain, réactif de Newman)

L'organostannique était très peu soluble à froid dans le

nitrométhane et se séparait avant l'apparition de complexe. Nous avons dû utiliser le procédé suivant, peu adapté au but recherché: On dissout 167 mg d'organostannique et 90 mg de réactif de Newman (ℓ) dans 1,5 ml de chloroforme, puis on ajoute de l'éther de pétrole pour précipiter le complexe; on filtre le précipité, puis on concentre le filtrat, qu'on chromatographie sur alumine; on recueille 88 mg d'organostannique non complexé, pour lequel $[\alpha]_D = -0,4°$ (c = 2,7; éthanol).

Le complexe obtenu a le même aspect que le précédent, et le même comportement lorsqu'on le chauffe; il contenait certainement du réactif de Newman non complexé.

$C_{37}H_{39}O_{11}N_5Sn$ (848,45) Calc. % C : 52,38 H : 4,63 N : 8,25

tr. C : 49,05 H : 4,33 N : 8,42

d) Complexation (triméthylphénanthrylétain, réactif de Newman)

Ce complexe s'obtient très facilement à l'état cristallisé en mélangeant des solutions concentrées des deux produits dans de l'éthanol. C'est un solide orangé, fondant avec décomposition entre 160 et 170°C.

c) Complexation (butylcyclohexylméthylphénanthrylétain, réactif de Newman)

1) On mélange 240 mg d'organostannique et 120 mg de réactif de Newman (ℓ), en solutions concentrées dans de l'éthanol. Il apparaît une coloration rouge orangé intense, et le complexe cristallise rapidement. Après filtration, lavage à l'éther de pétrole et chromatographie sur alumine, on recueille 86 mg d'organostannique, pour lequel $[\alpha]_D = -0,55°$ (c = 5,7; chloroforme).

2) On refait la même opération avec 316 mg d'organostannique et 160 mg de réactif de Newman (d); on recueille une fraction de 200 mg d'organostannique pour laquelle $[\alpha]_D$ = +0,7°(c=2,28, chloroforme).

145 mg de cette fraction sont de nouveau traités avec 70 mg de réactif de Newman (d); on obtient une fraction finale pour laquelle $[\alpha]_D$ = +0,4° (c=3,28; chloroforme).

Les complexes obtenus sont des solides orange clair se décomposant vers 130-140°C, leur analyse montre qu'ils sont impurs.

$C_{41}H_{41}O_{11}N_5Sn$ (898,51)	Calc. %	C : 54,81	H : 4,60	N : 7,79
	tr.	C : 51,34	H : 4,06	N : 8,27

BIBLIOGRAPHIE

1) Chem. Abstracts 1945, 39, 5935

2) R.K. INGHAM, S.D. ROSENBERG et H. GILMAN, Chem. Reviews 1960, 60, 459

3) W.J. POPE et St. J. PEACHEY, Proc. Chem. Soc. 1900, 16, 42 et 116; (Chem. Zentralblatt 1900 I, 654 et II, 34)

4) S.N. NAOUMOV et Z.M. MANOULKINE, J. Chim. Gén. (U.R.S.S.) 1935, 5, 281; (Chem. Abstr. 1935, 29, 5071)

5) F.B. KIPPING, J. Chem. Soc. 1928, 2365

6) F. St. KIPPING, J. Chem. Soc. 1907, 91, 209

7) F. St. KIPPING, J. Chem. Soc. 1908, 93, 457

8) B.D. LUFF et F. St. KIPPING, J. Chem. Soc. 1908, 93, 2004 et 2090

9) F. CHALLENGER et F. St. KIPPING, J. Chem. Soc. 1910, 97, 142 et 755

10) L.H. SOMMER et C.L. FRYE, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 1013

11) R. SCHWARZ et H. LEWINSOHN, Ber. 1931, 64, 2352
Voir également E. KRAUSE, Ber. 1931, 64, 2935

12) E. GRUTTNER et E. KRAUSE, Ber. 1917, 50, 202

13) E. KRAUSE et O. SCHLÖTTIG, Ber. 1925, 58, 427

14) P.R. AUSTIN, J. am. Chem. Soc. 1933, 55, 2948

15) G.E. COATES, Organo-metallic Compounds 1956, p. 118
Methuen & Co Ltd. (London)

16) M.S. NEWMAN, W.B. LUTZ et D. LEDNICER, J. Am. Chem.Soc,1955,77,34

17) M.S. NEWMAN, W.B. LUTZ et D. LEDNICER, J. Am. Chem.Soc.1956,78,24

18) R. H. PRINCE, J. Chem. Soc. 1959, 1783

19) H. GILMAN et C.E. ARNTZEN, J. Org. Chem. 1950, 15, 994

20) H. GILMAN, J. Am. Chem. Soc, 1955, 77, 3228

21) G.J.M. Van der KERK et J.G. NOLTES, J. Appl. Chem. 1959, 9, 106

22) D. SEYFERTH, J. Org. Chem. 1957, 22, 1599

23) R.H. BULLARD et F.R. HOLDEN, J. Am. Chem. Soc. 1931, 53, 3150

24) M. LESBRE et R. BUISSON, Bull. Soc. Chim. France, 1957, 1204

25) J. SCHMIDT, Organometallische Verbindungen 1933, p.94, Berlin

26) G. BRAUER, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie 1960, p. 663, Ferdinand Enke (Stuttgart)

27) E. KRAUSE et A. von GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen 1937, p. 314, (Borntraeger, Berlin)

28) C.A. KRAUS et W.J. SESSIONS, J. Am. Chem. Soc. 1925, 47, 2361

29) A.I. VOGEL, W.T. CRESSWELL et J. LEICESTER, J.Phys. Chem. 1954, 58, 174

30) G.J.M. van der KERK et I.G.A. LUIJTEN, J. Appl. Chem. 1956, 6, 56

31) E.M. MANOULKINE, J. Chim. Gen. (U.R.S.S.) 1943, 13, 42 (Chem. Abstr. 1944, 38, 331)

32) H. GILMAN et G.C. GAINER, J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 1946

33) H. GILMAN et C.G. STUCKWISH, J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 2847

34) H. GILMAN et C.G. STUCKWISH, J. Am. Chem. Soc. 1942, 64, 1007

35) H. GILMAN et C.G. STUCKWISH, J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 2933

36) H. GILMAN et C.G. STUCKWISH, J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 4553

37) H. GILMAN et C.E. ARNTZEN, J. Org. Chem. 1950, 15, 994

38) G. BÄHR et R. GELIUS, Ber. 1958, 91, 818

39) O. BUCHMAN, M. GROSJEAN et J. NASIELSKI, Bull. Soc. Chim. Belges 1962, 71, 467

40) M. ORCHIN et E.O. WOOLFOLK, J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 1727

41) M. ORCHIN, L. REGGEL et E.O. WOOLFOLK, J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 1225

42) C. GRAEBE et A. RATEANU, Liebig Ann. 1894, 279, 258

43) J. SCHMIDT et H. WAGNER, Ber. 1910, 43, 1797

44) H. GILMAN et W.B. KING, J. Am. Chem. Soc. 1929, 51, 1213

45) H. GILMAN et W.B. KING, Zeitschr. Anal. Chem. 1930, 81, 326

46) H. GILMAN, F.W. MOORE et O. BAINE, J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 2479

47) H. GILMAN, E.A. ZOELLNER et J.B. DICKEY, J. Am. Chem. Soc. 1929, 51, 1576

48) ORGANIC SYNTHESES Coll. 1948, 28, 19

49) M.S. KHARASCH et O. REINMUTH, Grignard reactions of nonmetallic substances 1954, p.29 Prentice-Hall, Inc. (New-York)

Propositions données par la Faculté
ou éventuellement, seconde thèse :

CHIMIE DES VENINS DE FORMICIDES.

Strasbourg, le 3 avril 1963
Le Président de Thèse,
G. OURISSON

Vu
Strasbourg, le 3 avril 1963
Le Doyen,
p. le Doyen
l'Assesseur

H. BENOIT

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 8 avril 1963

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

p. le Recteur
le Vice-Président du Conseil de l'Université,

F. WENDEL